

End of Result Set



Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 1

File: JPAB

May 11, 1999

PUB-NO: JP411124464A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11124464 A

TITLE: HYDROPHOBIC METAL OXIDE FINE POWDER AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: May 11, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KOMAI, EIJI

MUROTA, MASAMICHI

KINO, HIROKUNI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON AEROSIL KK

APPL-NO: JP09289521

APPL-DATE: October 22, 1997

INT-CL (IPC): C08 K 3/22; C08 K 9/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fine powder having high hydrophobic property, capable of arbitrarily controlling electron charge amount according to treating conditions by treating metal oxide fine powder with a specific surface treating agent.

SOLUTION: This fine powder is obtained by treating (A) metal oxide fine powder (preferably silica, titania or alumina, preferably having 10-400 m

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-124464

(43)公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

9/06

9/06

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-289521

(22)出願日 平成9年(1997)10月22日

(71)出願人 390018740

日本アエロジル株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(72)発明者 駒井 榮治

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ

ジル株式会社四日市工場内

(72)発明者 室田 正道

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ

ジル株式会社四日市工場内

(72)発明者 城野 博州

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ

ジル株式会社四日市工場内

(74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54)【発明の名称】 疎水性金属酸化物微粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 疎水性が高く帯電変動の少ない表面改質金属酸化物微粉末の提供

【解決手段】金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンによって処理してなることを特徴とする疎水性金属酸化物微粉末。

【特許請求の範囲】

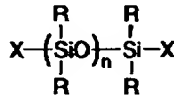
【請求項1】金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンによって処理したことを特徴とする疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項2】透過率法による疎水率が70%以上である請求項1に記載の疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項3】金属酸化物微粉末が比表面積10~400 m²/gである請求項1または2に記載の疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項4】金属酸化物微粉末がシリカ、チタニアまたはアルミナである請求項1、2または3に記載の疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項5】両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンが、以下の一般式



(式中、Rはメチル基またはエチル基からなるアルキル基で、一部がビニル基、フェニル基、アミノ基を含む官能基のいずれか1つを含むアルキル基で置換されていてもよく、Xはハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基であり、nは15~500の整数)で表されるものである請求項1~4のいずれかに記載の疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項6】両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンを、金属酸化物微粉末に対して1~50重量%用いて処理した請求項1~5のいずれかに記載の疎水性金属酸化物微粉末。

【請求項7】比表面積10~400 m²/gの金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンと共に混合し、加熱処理することを特徴とする疎水性金属酸化物微粉末の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体系では液体樹脂およびゴムにおいて増粘剤、補強充填剤、接着性改良の目的で添加され、粉体系では粉体塗料や電子写真用トナー等においてそれらの粉体の流動性改善、固結防止、帯電調整等の目的で添加される表面改質金属微粉末およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機系の液体の増粘剤、補強充填剤などに用いられるシリカなどの金属酸化物粉末は、通常アルキルシランまたはオルガノポリシロキサン等で処理して表面を疎水化して用いられている。例えば、特開昭51-14900号には酸化物微粉末をアルキルハロゲン化シランで処理することが記載されており、特公昭57-2641号には酸化物微粉末をオルガノポリシロキサン

で処理することが開示されている。また粉体系では、微細なシリカ、チタニアやアルミナなどの金属酸化物粉末の表面を有機物によって処理した表面処理金属酸化物粉末が、複写機、レーザープリンタ、普通紙ファクシミリなどの電子写真において、トナー流動性改善剤として広く用いられている。

【0003】このような用途においては、キャリアである鉄や酸化鉄に対する摩擦帯電性が重要な粉体特性の一つである。一般に、負帯電のトナーには負帯電の外添剤が用いられ、正帯電のトナーには正帯電の外添剤が用いられるものが多く、正帯電のトナー流動性改善剤として金属酸化物粉末が一般に用いられている。このような金属酸化物粉末としてその表面にアミノ基を有するものが知られている。例えば、特開昭62-52561号には、気相法により製造したシリカをエポキシ基含有シランで処理し、次いでアミン類で処理することが開示されている。また、特開平6-83099号には、金属酸化物粉末をエポキシ含有変性シリコンオイルで加熱処理し、更にアミノ基含有有機化合物で処理することが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、トナーが10μmから7μmに小粒径化するのに伴い、トナーの流動性が低下する問題があり、これを改善するためにトナー外添剤の添加量が従来よりも増えているが、このためトナー外添剤がトナーの帯電性に大きな影響を与えるようになってきた。特に環境による帯電変動が問題となっており、これを防止するため疎水性の高いトナー外添剤が求められてきている。ところが、先に述べた従来の表面にアミノ基を有する金属酸化物粉末は水に対して親和力が高く、このため環境変動による帯電変動などを起こしやすく、また凝集等も起こりやすい問題がある。

【0005】すなわち、従来のように金属酸化物微粉末をエポキシ基含有シランやアミノ基含有有機化合物によって処理するだけでは、疎水性が不十分であり、長期にわたる使用や水分吸湿により帯電変動を生じ、流動性も低下する。また、金属酸化物微粉末をエポキシ基含有変性シリコンやアミノ基含有有機化合物によって処理した場合もやはり疎水性は十分でなく、長期間の使用や水分吸湿によって帯電変動を生じ、流動性が低下する。

【0006】本発明は、従来の金属酸化物粉末における上記問題を解決したものであり、疎水性が高く、帯電性がコントロールされた表面改質金属酸化物微粉末およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題解決の手段】即ち、本発明は以下の構成からなる金属酸化物微粉末に関するものである。

(1)金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンによって処理したことを特徴とする疎水

性金属酸化物微粉末。

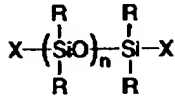
【0008】本発明の上記金属酸化物微粉末は以下の態様を含む。

(2)透過率法による疎水率が70%以上である疎水性金属酸化物微粉末。

(3)金属酸化物微粉末が比表面積10~400m²/gである疎水性金属酸化物微粉末。

(4)金属酸化物微粉末がシリカ、チタニアまたはアルミナである疎水性金属酸化物微粉末。

(5)両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンが、以下の一般式



(式中、Rはメチル基またはエチル基からなるアルキル基で、一部がビニル基、フェニル基、アミノ基を含む官能基のいずれか1つを含むアルキル基で置換されていてもよく、Xはハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基であり、nは15~500の整数)で表されるものである請求項1~4のいずれかに記載の疎水性金属酸化物微粉末。

(6)両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンを、金属酸化物微粉末に対して1~50重量%用いて処理した疎水性金属酸化物微粉末。

【0009】また、本発明は以下の疎水性金属酸化物微粉末の製造方法に関する。

(7)比表面積10~400m²/gの金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンと共に混合し、加熱処理することを特徴とする疎水性金属酸化物微粉末の製造方法。

【0010】

【発明の実施形態】以下、本発明を実施例および比較例と共に詳細に説明する。本発明の疎水性金属酸化物微粉末は、金属酸化物微粉末を、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンによって処理して得たものである。すなわち、本発明はこのような処理により、エポキシ基を開環させ、そこにアミノ基を導入し、さらに開環により生成した水酸基や金属酸化物の水酸基に反応性のある官能基を持つオルガノポリシロキサンを反応させることにより疎水性が高く、かつ帯電性がコントロールされた金属酸化物微粉末としたものである。

【0011】本発明に係る金属酸化物微粉末の種類は限定されない。一般には、シリカ、チタニア、アルミナなどが好適に用いられる。また、これら金属酸化物微粉末は、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、各種シリコーン

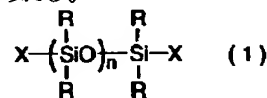
オイルや各種シランカップリング剤などで予め疎水化処理が施されていたものでもよい。

【0012】本発明の金属酸化物微粉末の大きさは、各種の添加剤や充填剤などに用いる場合には、一般に比表面積が10~400m²/gのものが好ましい。金属ハロゲン化合物の気相高温加熱分解法等により上記比表面積の金属酸化物微粉末を得ることができる。

【0013】本発明では金属酸化物微粉末の表面処理剤として、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンが用いられる。このうち、エポキシ基含有シランは、例えば、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ基を有するトリアルコキシシラン類もしくはジアルコキシシラン類であり、その具体的な例は次の通りである。即ち、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0014】また、アミノ基含有有機化合物としては、モノアミン、ジアミン、トリアミンもしくはテトラミンが好ましい。具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンなどが挙げられる。

【0015】両末端に反応性のある官能基を有するオルガノポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンと云う)は、以下の一般式(1)で表されるものが好適に用いられる。



式中、Rはメチル基またはエチル基からなるアルキル基で、一部がビニル基、フェニル基、アミノ基を含む官能基のいずれか1つを含むアルキル基で置換されていてもよく、Xはハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基、nはシロキサン結合の重合度である。

【0016】上記一般式のオルガノポリシロキサンはシロキサン結合の両末端にハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基を有し、両末端がこれらの反応基によって封鎖されている。従って、オルガノポリシロキサン末端がこの反応基を介してエポキシ基の開環により生成した水酸基や金属酸化物の水酸基と反応して安定な疎水性の表面処理層を形成し、金属酸化物微粉末を疎水化する。

【0017】好ましいオルガノポリシロキサンは、上記一般式においてシロキサン結合の重合度nが15~500のものである。この重合度nが15よりも小さいとシ

ロキサンは分子量が小さいため揮発しやすくなり、疎水化の程度を高めることが困難になる。一方、重合度 n が 500 を上回ると粉体どうしの凝集が大きくなり、微粉末としての特性が失われるので好ましくない。

【0018】これらのエポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンの使用量は、処理しようとする金属酸化物微粉末に対して、全量で 2~100 重量%の範囲が好ましい。ここで、アミノ基含有有機化合物の添加量はエポキシ基含有シラン添加量と等モルかそれ以下が適当である。それ以上であると、エポキシ基と反応しないアミノ基含有有機化合物が遊離するので好ましくない。また、両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンの使用量は処理しようとする金属酸化物微粉末に対して 1~50 重量%が好ましい。この添加量が 1 重量%より少ないと処理の効果が明瞭でなく、また 50 重量%を上回ると効果が飽和する。

【0019】上記金属酸化物微粉末、好ましくは比表面積 $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の金属酸化物微粉末を、上記所定量のエポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンと共に混合し、加熱処理することにより所望の疎水性金属酸化物微粉末が得られる。本発明において、混合加熱処理方法は公知の方法を用いることができる。すなわち、金属ハロゲン化合物の気相高温加熱分解法等により生成された金属酸化物微粉末をミキサーに入れ、窒素雰囲気下で攪拌し、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有有機化合物、および両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサンの所定量を、要すれば溶剤と共に上記金属酸化物微粉末に滴下もしくは噴霧して十分に分散させた後、50℃以上、好ましくは 150℃以上の温度で 0.1~5 時間、好ましくは 1~2 時間攪拌して表面処理すると共に溶剤、副生成物を蒸発除去して、冷却することにより均一な表面改質金属酸化物微粉末が得られる。

【0020】以上の表面処理により得られる本発明の表面改質金属酸化物は、高い疎水性を有し、かつ処理条件により帯電量を任意に調整することができる。即ち、負帯電性、零帯電性、正帯電性を選択でき、その強度も自由に変えることができる。具体的には、例えば、鉄粉キャリアに対して $-700 \sim +700 \mu\text{C/g}$ の帯電量を示し、かつ透過率法による疎水率を 70%以上に高めることができる。

【0021】本発明の表面改質金属酸化物は、70%以上の疎水率を有することができるので、水分吸着が殆どなく、従って環境による帯電変動も極めて少なく、長期にわたって優れた性能を示す。因みに疎水率が 70%より小さいと、水分吸着による帯電変動などを生じ、長期間の使用に不都合を来す。

【0022】

【発明の効果】以上のように、本発明の疎水性金属酸化

物微粉末は、疎水性が高く、帯電コントロールされているので帯電変動が少ない。また、経時変化も殆どなく化学的に安定である。従って、本発明の疎水性金属酸化物微粉末は、電子写真用トナーに用いることにより、流動性、帯電性、耐久性を改善し、経時安定性を向上することができる。また液体樹脂に用いた場合、その表面に官能基を持っているため、充填剤との相溶性が優れ、機械的強度や増粘性を向上することができる。

【0023】

10 【実施例および比較例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に示す。なお、各例において表面改質金属酸化物の帯電量および疎水率は以下の方法によって測定したものである。

(1) 帯電量

ガラス容器(75ml)に鉄粉キャリア 50 g と表面改質金属酸化物粉末 0.1 g を入れて蓋をし、ターブラミキサーで 5 分間振盪した後、該表面改質金属酸化物粉末が混在した鉄粉キャリアを 0.1 g 採取し、ブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカル社製 TB-200 型)で 1 分間窒素ブローした後の値を帯電量とする。

(2) 疎水率

試料 1 g を分液ロート(200ml)に計りとり、これに純水 100 ml を加えて栓をし、ターブラミキサーで 10 分間振盪した後、10 分間静置する。静置後、下層の 20~30 ml をロートから抜き取った後に、下層の混合液を石英セル(10mm)に分取し、純水をブランクとして比色計にかけ、その 500 nm の透過率を疎水率とする。

【0024】実施例 1

30 フェームドシリカ(比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製: Aerogel 200) 100 重量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、エポキシ基含有シラン(信越化学社製: KBM403)を 3 重量部、ジエチルアミノプロピルシロキサン(40cs)を 20 重量部混合してノルマルヘキサン 50 重量部で希釈したものを滴下し、200℃で 1 時間加熱攪拌し、更に溶剤を除去して冷却し、表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は $+300 \mu\text{C/g}$ 、透過率法による疎水率は 95%、BET 比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、カーボン量は 7.0 重量%であった。このシリカ粉末を 10℃、20%の低温低湿下(LL)に 48 時間放置した後の摩擦帯電量は $+340 \mu\text{C/g}$ であり、40℃、85%の高温高湿下(HH)に 48 時間放置した後の摩擦帯電量は $+250 \mu\text{C/g}$ を示し、環境による帯電比(HH/LL)は 0.74 であった。さらに、このシリカ粉末を $7 \mu\text{m}$ の正帯電性トナーに 0.5 重量%添加し、市販の複写機を用いて 20,000 枚以上刷ったが、画像特性はかぶりもなく良好であった。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名: Epoxy 828)に 5 重量%添加して 3 本ロールにて混練し、粘度を E 型粘度計にて測定したところ、90 Pa·s

(2.5rpm)、41Pa・s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は2.2であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は70kgf/cm²であった。これらの評価結果は比較例1に比べていずれも大幅な改善を示した。

【0025】比較例1

実施例1において、 α, ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサン)を使用しない以外は実施例1と同様な処理を行って表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は+50 μ C/g、透過率法による疎水率は10%、BET比表面積は170m²/g、カーボン量は1.8重量%であった。このシリカ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+100 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+20 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.20であった。このシリカ粉末を7 μ mの正帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用い1000枚を刷ったところで、画像特性はかぶりが生じた。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:エポテック828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、31Pa・s(2.5rpm)、31Pa・s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.0であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は60kgf/cm²であった。

【0026】実施例2

フェームDシリカ(比表面積50m²/g、日本アエロジル社製:FEED150)100重量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、エポキシ基含有シラン(信越化学社製:KBM403)を0.7重量部、ジブチルアミノプロピルアミンを0.5重量部、 α, ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(40cs)を10重量部混合してノルマルヘキサン20重量部で希釈したものを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、更に溶剤を除去して冷却し、表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は-200 μ C/g、透過率法による疎水率は97%、BET比表面積は30m²/g、カーボン量は3.3重量%であった。また、このシリカ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-250 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-170 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.68であった。さらに、このシリカ粉末を7 μ mの負帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用いて20,000枚以上刷ったが、画像特性はかぶりもなく良好であった。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:エポテック828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、70Pa・s(2.5rpm)、39Pa・s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.8であった。これに硬化剤としてトリエチレンテ

トラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は55kgf/cm²であった。これらの評価結果は比較例2に比べていずれも大幅な改善を示した。

【0027】比較例2

実施例2において、 α, ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサン)を使用しない以外は実施例2と同様な処理を行って表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は-100 μ C/g、透過率法による疎水率は10%、BET比表面積は42m²/g、カーボン量は0.4重量%であった。このシリカ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-150 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-70 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.47であった。このシリカ粉末を7 μ mの負帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用い700枚を刷ったところで、画像特性はかぶりが生じた。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:エポテック828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、28Pa・s(2.5rpm)、27Pa・s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.0であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は50kgf/cm²であった。

【0028】実施例3

フェームDシリカ(比表面積110m²/g、日本アエロジル社製:FEED1972)100重量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、エポキシ基含有シラン(信越化学社製:KBM403)を5重量部、ジブチルアミノプロピルアミンを3.9重量部、 α, ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(40cs)を10重量部混合してノルマルヘキサン30重量部で希釈したものを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、更に溶剤を除去して冷却し、表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は+430 μ C/g、透過率法による疎水率は95%、BET比表面積は80m²/g、カーボン量は6.0重量%であった。また、このシリカ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+450 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+395 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.88であった。さらに、このシリカ粉末を7 μ mの正帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用いて20,000枚以上刷ったが、画像特性はかぶりもなく良好であった。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:エポテック828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、90Pa・s(2.5rpm)、39Pa・s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は2.8であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は67kgf/cm²であった。これらの評価結果

は比較例3に比べていずれも大幅な改善を示した。

【0029】比較例3

実施例3において、エポキシ基含有シランおよび α , ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサン)の代わりに、エポキシ変性オルガノポリシロキサン(日本ユニカ社製:FZ3745)を用いた以外は実施例3と同様な処理を行って表面改質シリカ粉末を得た。このシリカ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は+400 μ C/g、透過率法による疎水率は65%、BET比表面積は85m²/g、カーボン量は5.0重量%であった。このシリカ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+430 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+300 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.70であった。このシリカ粉末を7 μ mの正帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用い1000枚を刷ったところで、画像特性はかぶりが生じた。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:EP-828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、78Pa \cdot s(2.5rpm)、39Pa \cdot s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は2.0であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は60kgf/cm²であった。

【0030】実施例4

超微粒子酸化チタン(比表面積50m²/g、日本アエロジル社製:酸化チタンP25)100重量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、エポキシ基含有シラン(信越化学社製:KBM403)を2重量部、ジブチルアミノプロピルアミンを1.5重量部、 α , ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(40cs)を10重量部混合してノルマルヘキサン30重量部で希釈したものを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、更に溶剤を除去して冷却し、表面改質チタン粉末を得た。このチタン粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は+150 μ C/g、透過率法による疎水率は80%、BET比表面積は30m²/g、カーボン量は4.3重量%であった。また、このチタン粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+200 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+130 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.65であった。さらに、このチタン粉末を7 μ mの正帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用いて20,000枚以上刷ったが、画像特性はかぶりもなく良好であった。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:EP-828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、60Pa \cdot s(2.5rpm)、40Pa \cdot s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.5であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は50kgf/cm²であった。これらの評価結果

は比較例4に比べていずれも大幅な改善を示した。

【0031】比較例4

実施例4において、エポキシ基含有シランおよび α , ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサン)の代わりに、エポキシ変性オルガノポリシロキサン(日本ユニカ社製:FZ3745)を用いた以外は実施例4と同様な処理を行って表面改質チタン粉末を得た。このチタン粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は+100 μ C/g、透過率法による疎水率は65%、BET比表面積は30m²/g、カーボン量は3.5重量%であった。このチタン粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+125 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は+50 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.40であった。このチタン粉末を7 μ mの正帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用い1000枚を刷ったところで、画像特性はかぶりが生じた。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:EP-828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、50Pa \cdot s(2.5rpm)、40Pa \cdot s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.3であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は45kgf/cm²であった。

【0032】実施例5

超微粒子酸化アルミニウム(比表面積100m²/g、デグサ社製:アルミナ材料C)100重量部をミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、エポキシ基含有シラン(信越化学社製:KBM403)を1重量部、ジブチルアミノプロピルアミンを0.7重量部、 α , ω -ジヒドロキシジメチルフェニルポリシロキサン(100cs)を15重量部混合してノルマルヘキサン40重量部で希釈したものを滴下し、200℃で1時間加熱攪拌し、更に溶剤を除去して冷却し、表面改質アルミナ粉末を得た。このアルミナ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は-100 μ C/g、透過率法による疎水率は85%、BET比表面積は60m²/g、カーボン量は6.0重量%であった。また、このアルミナ粉末をLL条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-130 μ C/gであり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は-70 μ C/gを示し、帯電比(HH/LL)は0.54であった。さらに、このアルミナ粉末を7 μ mの負帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用いて20,000枚以上刷ったが、画像特性はかぶりもなく良好であった。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:EP-828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、70Pa \cdot s(2.5rpm)、47Pa \cdot s(20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.5であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は55kgf/cm²であった。

11

これらの評価結果は比較例5に比べていずれも大幅な改善を示した。

【0033】比較例5

実施例5において、 α , ω -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン(両末端反応基封鎖型オルガノポリシロキサン)の代わりに、両末端トリメチルシリル封鎖型メチルフェニルポリシロキサン(信越社製:KF50-100)を用いた以外は実施例5と同様な処理を行って表面改質アルミナ粉末を得た。このアルミナ粉末は、鉄粉キャリアとの摩擦帯電量は $-80\mu\text{C/g}$ 、透過率法による疎水率は20%、BET比表面積は $70\text{m}^2/\text{g}$ 、カーボン量は6.5重量%であった。このアルミナ粉末をシリル条件下に4

12

8時間放置した後の摩擦帯電量は $-100\mu\text{C/g}$ であり、HH条件下に48時間放置した後の摩擦帯電量は $-30\mu\text{C/g}$ を示し、帯電比(HH/LL)は0.30であった。このアルミナ粉末を $7\mu\text{m}$ の負帯電性トナーに0.5重量%添加し、市販の複写機を用い5000枚を刷ったところで、画像特性はかぶりが生じた。また、この微粉末をエポキシ樹脂(商品名:エポト828)に5重量%添加して3本ロールにて混練し、粘度をE型粘度計にて測定したところ、 $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ (2.5rpm)、 $45\text{Pa}\cdot\text{s}$ (20rpm)、チキソトロピー指数(TI)は1.3であった。これに硬化剤としてトリエチレンテトラミンを添加し、JIS K 6850に基づいて測定したときの接着強度は 48kgf/cm^2 であった。

10